

JP 49-10290
Q81593

Tetrafluoroethylene-hexafluoropropene copolymers - using di(haloacyl) peroxide polymzn initiator

Patent Assignee: DAIKIN IND LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 49010290	A	19740129				197419	B
JP 78021036	B	19780630				197830	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 7252335 A (19720525)

Abstract:

JP 49010290 A

To increase suspension-polymn. efficiency of tetrafluoroethylene (I) and hexafluoropropene (II) in aq. media, the polymn. initiated in the absence of H₂O, by using di(haloacyl) peroxides as the polymn. initiator. In an example, in a reactor, 1000 parts (II) was charged at 25 degrees to 9 kg/cm² gage pressure with 110 parts (I) kept for 1 hr at 9 kg/cm² with 2.2 parts trichlorofluoromethane soln. (0.8 g/ml) of H(C₂F₄)₂CO 2O₂ under supply of (I), mixed during 30 min with 1000 parts deionized H₂O, and reacted further 4.5 hr to give 330 parts copolymer (11.2 wt.% II) granules with 8.4x10⁶ poise apparent melt viscosity at 380 degrees.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1161548



特許出願 (特許第29年たゞじ)

昭和47年5月25日

特許局長官 井土成久

1. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン
共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3. 連絡者

住所 大阪府高槻市新川町2の12の15

氏名 勝元正洋 ほか3名

4. 申請出願人

住所 大阪市北区若田8 番

名前 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 井上勝

5. 代理人

住所 大阪市北区豊原町2の8 新千代田ビル

氏名 (6522) 井上勝

6. 請求項の目次

(1) 特許願 1項

(2) 明細書 1項

(3) 図表示書 1項

(4) 図表示書 1項

47 052335

明細書

1. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) ジ(ヘロアシル)バーキサイドを重合開始剤として水溶媒中においてテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロパンを共重合するにあたり、重合の開始を水を存在させることなく液状モノマーおよびまたは「不活性溶媒系で行ない、重合開始後に水を添加して共重合せしめることを特徴とするテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体の製造法。

(2) 重合の開始を低温で行ない、重合開始後温度上昇せしめることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 49 10290

⑫ 公開日 昭49.(1974) 1.29

⑬ 特開昭 47-52335

⑭ 出願日 昭47.(1972) 5.24

審査請求 未請求 (全8頁)

1) 内部番号

2) 日本分類

6947 45 2600121

6947 45 2600122

6653 45 2600A273.1

6653 45 2600A14

3. 発明の詳細を説明

本発明は、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパンを重合開始剤の両端を製造法に関する。本発明は、ジ(ヘロアシル)バーキサイドを重合開始剤として水溶媒中においてテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロパンを重合共重合するにあたり、その重合率をいちじるしく増大せしめる方法に関する。

テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロパンとの共重合反応は、液状、懐乳、乳化または重合率のいずれの方既によつても行なうるが、一新たな試験条件は重合率の測定が困難でありかつ反応器より共重合体の取出しが困難をため大望遠の生産には不向きであり、通常は水溶媒中における懐乳あるいは乳化共重合が行なわれる。とくに懐乳を粉末を必要とするは多い。あるいは球形のエマルジョンやラテックスを製造するには乳化共重合が行なわれるが、汎用の成形用粉末の製造には懐乳が

が特徴である。

テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロブロベンとの混合組合に用いる混合開始剤には、大別して無機系と有機系の2つのタイプがある。無機系混合開始剤として、たとえば過酸化カリウムまたはこれと還元剤を組合わせて用いられるレドンクス系触媒として用いたればいいが、それも混合物の末端部がカルボキシル基になり、酸性而硫酸ソーダとのレドンクス系ではスルファン酸基をも生成するため、とくに酸素を遮断した容器内で混合物の熱安定性がわるく、加熱により褐色し、着色度が異常に上昇して押出成形が不能となり、さらに加熱により大粒の塊状を残すため成形、加工によって成形体を製造しようとしてもその成形体は不溶性で発泡体のものとなってしまう。とくにこの発泡の問題は同様の触媒を使用しても他の化合物には現われない特殊な触媒であつて、この問題を解決しないかぎりすぐれた性質を有する歯共合体の有効な利用も認めない。これらの欠点を

充分とたる。また、特許公報のフッ素を含まない有機過酸化物では混合物の収率が比較的低いことが多く、高橋、高田を必要とするばかりも少なくない。したがつて前記モノマーの混合には一般にフッ素を含有する有機過酸化物を用いることが好ましいとされ、フッ素系有機過酸化物としてたとえば特許公報2559630号明細書中に記載式(5)

$$(5) (0.72)_{0.078} \quad (6)$$

(ただし、Bは水素原子またはフッ素原子、nは2~24の整数である)を有するジ(バーフルオロアシル)バーオキサイドを混合開始剤とする水の不存在下におけるニテレン共合物組合物の混合方法が開示されているが、これらジ(バーフルオロアシル)バーオキサイドは水が存在すると即水分解され、開始剤効率が極度に低下し、その結果共合物の収率を低下する欠点があるため実用的をものではない。

本発明者らは、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロブロベンとの水性共合用合式ジ(

特開昭49-10296(2)改良するために、たとえば混合液のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロベン共合体を固点以上、たとえば300~400℃の高溫で数時間加熱剤して揮発分を除き、溶融粘度を測定したのち押出などの成形に使用する方法(特公報34-8544号公報)や混合液の共合体を熱水によって均熱して混合体末端を安定化する方法(特公報37-3127号公報)などが提案されているが、これらの方法は時間と労力とを要し、いずれも信頼性、作業性の点で大きな欠点を有している。

かかる無機系の混合開始剤に比して有機過酸化物は一般に熱安定性の良好的な混合物を生成し得ることが知られており、一般のオレフイン系化合物の混合に使用される混合開始剤として多種のものが知られている。ところがテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロブロベンとの混合化合物の混合開始剤としてフッ素を含まない有機過酸化物を使用すると、末端にフッ素を含まないラジカルが結合するため混合物の熱安定性が不

タロロフルオロアシル-バーオキサイドを使用すれば、分子量の高い混合物を高収率でうることができるととを見出し、特開昭44-31128号として特許出願中である。なお、該出願の公開日は特開昭46-5243号公報にて公開されている。

また本発明者らは、前記ジ(バーフルオロアシル)バーオキサイドを用いるテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロブロベンの水性共合組合に用いても前記一報式(5)で示されるジ(バーフルオロアシル)バーオキサイドのうち、Bが水素原子のとき0が6~8であるが日がフッ素原子または複素原子であるとき0が3~7であるジ(バーフルオロアシル)バーオキサイドのはあいに限り、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロブロベンの水性共合組合の開始剤として有効に用いえられることを見出し、特開昭45-8862号として特許出願中である。

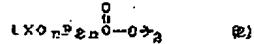
本発明はこれら公知もしくは本発明者らの発明になるジ(バーフルオロアシル)バーオキサイ

イドもしくはジ(バータクロフルオロアシル)バーオキサイドを重合開始剤として用いるテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロパンの水溶液中に存在して、その重合速度を促進する方法を提供するものである。

本発明の方法はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロパンとのジ(ハロアシル)バーオキサイドを重合開始剤として用いる水溶液中に存在して、重合の開始を水を存在させることなく持続モノマーおよび(または)不活性有機溶媒系で行ない、重合開始剤に水を添加して平衡重合せしめるものであり、該部分に吸して重合の開始を低濃度で行ない重合開始剤に濃度を上昇せしめることも同時に適用できるものである。

本発明の方法によれば、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロパンとの組合せにおいて、水の存在しない重合開始剤の重合速度を水を添加したあとの水溶液中での重合時においてもんど強化することなく維持できるも

ル)バーオキサイドである。たとえジ(バーフルオロアシル)バーオキサイドは一般式(8)



(ただし、Xはフッ素原子、塩素原子または水素原子であり、nは2~8の整数である)を有する化合物であつて、たとえばジ(トリフルオロアセチル)バーオキサイド、ジ(バーフルオロブロピオニル)バーオキサイド、ジ(バーフルオロブチリル)バーオキサイド、ジ(バーフルオロベンタノイル)バーオキサイド、ジ(バーフルオロヘキサノイル)バーオキサイド、ジ(バーフルオロヘプタノイル)バーオキサイド、ジ(バーフルオロオクタノイル)バーオキサイド、ジ(バーフルオロノニル)バーオキサイド、ジ(ジフルオロアセチル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロバーフルオロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロバーフルオロベンタノイル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロバーフルオロヘキサノイル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロバーフルオロブチリル)バーオキサイドなどがあげられる。

特開昭49-10280(3)のであつて、本の存在によつて加水分解を受けやすいジ(バーフルオロアシル)バーオキサイドを重合開始剤として用いたばかりでも常に重合速度で重合反応を行なうるものである。

一般にフルオロオレフィンの重合においては重合開始剤の濃度は重合反応の進むにつれて変化しそれとともに重合速度も変化するのが常であるが、本発明の方法によるとときは重合開始剤の濃度の変化が重合速度にさしたる影響を与えるとともに、たとえば重合開始剤を過剰して重合開始剤の濃度を増加したばかりや過剰重合開始剤を過剰せず重合開始剤の濃度が漸次低下したばかりでも重合速度はほぼ一定で保たれる。この現象は一般の不活性化剤のラジカル重合において解説なものである。さらに本発明の方法においては重合開始剤を濃度を上昇せしめることによつて重合速度を高めることも可能である。

本発明の方法で使用するジ(ハロアシル)バーオキサイドはジ(バーフルオロアシル)バーオキサイドまたはジ(バータクロフルオロアシ

(ムーハイドロバーフルオキサノイル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロバーフタノイル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロバーオクタノイル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロノニル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイド、ジ(ムーハイドロブチリル)バーオキサイドなどがあげられる。

またジ(バータクロフルオロアシル)バーオキサイドは一般式(3)



（ただし、これは1～10の数値である）で示される化合物であつて、たとえばジイジクロロベン、タフロオロブタノイル）バーオキサイド、ジイトリクロロオクタフルオロヘキサノイル）バーオキサイド、ジイテトラクロロウニデカルフルオロオクタノイル）バーオキサイド、ジ（ベンタクロロテトラデカルオロデカノイル）バーオキサイド、ジイウンデカクロロトリアコンタフルオロドコサノイル）バーオキサイドなどがあげられるが、とくにロが1～3のものが主である。さらに特開昭45-5243号公報に開示されているバーオキサイドはいずれも本発明の方法に適用することができる。

一般にロまたはロが大となり分子量が高くなると、バーオキサイドの合成の各工程において、中成物の收率が降低となり、バーオキサイドの溶解性が低下するので、結果の製造や成形に上不向きであるが、反応、加水分解に対する稳定性は向上する。すなわちいずれの系例においても分子量が高くなると水分解し難くなる。

クロロベンの含有割合、あるいは他の条件、たとえば現行の際の溶剤の使用等によって左右される。一般に溶媒を使用しないばあいは5～15kg/cm²の圧力とするのが適当である。溶媒としてはたとえばトリクロロトリフルオロエタンのどときものを使用するばあいは、樹脂塗とモノマーとの割合によつても異なるが、0.5～15kg/cm²の圧力とするのが適当である。

分子量の範囲は開始剤の使用量によって曲線、するともできるが、通常移動剤を現行の初期または中期から使用して行なうとともに可能である。また必要なら触媒安定剤および緩衝剤を使用することもできる。

生成共合体中のヘキサフルオロプロベンの割合は、現行のとおり、一時に現行構中に存在するテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロベンとの割合によつて決定されるから、目的とする共合体の構成に応じてその仕込割合を変えることが必要である。その仕込割合はテトラフルオロエチレン(I)とヘキサフルオロプロ

特開昭49-10290(例)
り、したがつて現行反応における開始剤始率がよくなる傾向がみられるが、一方溶剤に対する溶解性が低下するので、溶解、取扱い上不便である。

ジイヘロアシル）バーオキサイドの使用量は、現行開始段階において有効に作用する量が本発明の方法に沿るる現行確度を決定するので必要であり、開始剤が多い場合は、その濃度の0.5～1%に比例する傾向が認められるが、実際上は目的とする共合体中のテトラフルオロエチレン成分の割合や分子量に応じて適宜決定される。しかして通常はモノマーに対して0.01～1%（重量%、以下同様）の割合とするのが適当である。また現行反応中に溶剤を加えるとともによい。

本発明の方法における現行温度としては使用する現行開始剤の分解確度を考慮して0～80℃、とくに15～30℃の範囲から選択することが好ましい。現行圧力は通常自燃発生圧力であるが、これは現行温度、モノマー組成中のヘキサフル

ベン(I)との反応性の比により決定することができる。開始の反応性の比はたとえば25℃において、 $r_1 = 90$ 、 $r_2 = 0.01$ 、30℃において $r_1 = 63$ 、 $r_2 = 0.016$ である。

現行反応は、耐圧容器中にテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロベンとを仕込み、あるいはさらに不活性溶媒を添加し、これに現行開始剤を添加することにより開始される。20～25℃での場合において、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロベン現行中のテトラフルオロエチレンの割合と生成する共合体中のテトラフルオロエチレン単位の割合はほぼ次表のごとくである。

モノマー混合物中の のテトラフルオロ エチレンの割合 (%)	共合体中のテト ラフルオロエチレ ン単位の割合 (%)
5	78
10	87
20	92

また不活性溶媒としてはテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロパンを溶解するものが適当であつて、たとえばトリクロロトリフルオロエタン、モノフルオロトリフルオロメタン、その他の含フッ素溶媒溶解能が好ましいものとして例示される。しかしてその使用量はモノマーに対して500倍程度以下の範囲から自由に選択できるが、必ずしも必要ではない。

重合操作は通常の方法を採用することができる。すなわち攪拌機つきオートクレーブを真空にし、内部の空気をテクノで置换し、ついでテトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロパンで置換したのち、計算量のテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロパンと、ばらばらによつて有機溶媒とを圧入し、重合開始剤を添加して重合を開始する。重合の進行とともに圧力が低下するから、低下した圧力を捕らりようしてテトラフルオロエチレンあるいはこれとヘキサフルオロプロパンとを計算量混合した混合モノマーを追加してゆく。重合開始後10～

240分程度の間もしくは重合体の生成量が計算の5～10%程度になつたとき、脱脂業、脱ミネラルした水を仕込み水性界面活性剤を行なう。その際水とモノマーの割合は一般的に容積で1:1～10:1程度、とくに2:1～5:1程度とするのが適当である。水の添加に伴ない開始剤の確度によつては開始剤効率が低下し、生成重合体の分子量が著しくなる傾向もあるので、その際分子量を低下させる必要があるなら、分子量調節剤を添加すればよい。分子量調節剤としては四塩化炭素、イソブタン、イソベンタンなどの低級パラフィン等が有効に使用できる。

重合平均重合度は理論的に次式で示される。

①分子量調節剤のないばあい

$$P = \frac{(R_p / k_{d} s I_0) (c_0 t - 1)}{R_p t}$$

ただし、 R_p ：重合速度 (モル/分・hr)

t ：開始剤効率

k_d ：開始剤分解速度定数 (hr⁻¹)

c_0 ：開始時の開始剤濃度 (モル/升)

t ：時間 (分)

②分子量調節剤のあるばあい

$$P = \frac{(R_p / k_{d} s I_0) (e^{-k_d t} (1 + k_d t / k_{d} s) - e^{-k_d t} (1 + k_d t / k_{d} s) I_0)}{R_p t}$$

$$c = c_0 \cdot \frac{(s)}{(M)}$$

ただし、 c ：調節剤濃度

(s) ：分子量調節剤濃度 (モル/升)

(M) ：単量体濃度 (モル/升)

これらの式から、 k_d 、 t 、 c が何れのものについても計算の部分が可能である。代表的な開始剤の k_d (hr⁻¹) 以下表のことである。

別 指	15 °C		25 °C	
	R-113 ₀	R-113/水 (1/1) 中	R-113 ₀	R-113 ₀ (1/1H ₂ O)
CH(O ₂ F) ₄ COO ₂ ₂	0.0086	0.0044	0.15	0.23
CH(O ₂ F) ₁₆ COO ₂ ₂	0.0079	0.031	0.15	0.20
CF ₃ (O ₂ F) ₂ COO ₂ ₂	0.0042	0.043	0.10	0.14
CF ₃ (O ₂ F) ₂ COO ₂ ₂	0.0077	0.0077	1.38	1.58

(注) R-113 : トリクロロトリフルオロエタン

水存在下での t の値は下記のとおりである。

CH(O₂F)₂COO₂₂ 0.0003₂

1/2

CH(O₂F)₄COO₂₂ 0.001

CH(O₂F)₁₆COO₂₂ 0.06

CF₃(O₂F)₂COO₂₂ 0.3

水不在下ではいずれも0.1程度で一定である。

c_0 の値は、25%水において、

四塩化炭素 0.004

イソペシタン 0.6

である。

また無機重合活性剤、過酸化物を含むトリニルアルミニウム、ナトリウム・カルボキシメチルセルロースなどの界面活性剤や重合触剤など、ウツウなどの調節剤を添加してもよい。

熱衡状態時の熱吸熱、これを上昇せしめることにより、重合速度を一回と増大せしめることができる。すなわち、非吸湿での重合開始時においては前記のことく0～35%程度の低温を使用し、重合速度を一旦歩留してから、水を蒸

加しつつ昇温せしめて 20 ~ 80 % として混合を行なうことが混合速度増大のため何んましい。混合時の圧力については前述の混合開始剤について述べたところと同様である。混合時間は、目前とする混合合体の構造によるのはもちろんであるが、混合開始剤の使用量、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロパンの仕込割合、からびに重合温度によって支配される。しかして通常は、2 ~ 100 時間程度の範囲から選択される。なお現行反応中、装置の存在が考へるべきである。

しかして既定の充填合体停歶に達したならば、モノマーを回収することによって、新規成膜をいたし粒状粉状の粗製テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロパン共重合体がえられる。

本発明の方針によつてえられるナトリウムオロエチレン - ヘキサフルオロプロパン共重合体は、その焼成工程や熱成後ペレシト化したものと相應する工程において燃焼粘度を強化せしめず安定であり、また黒く着色することをな

だ入して圧力を一気に保持して 1 時間反応を燃焼したのち、脱イオン水 1000 毫を 30 分間かけて添加した。さらに 4.5 時間反応を継続したのち、残存モノマーを回収して生成ポリマーを取り出し、溶水にて水洗、乾燥して 350 毫の粒状粉状合体を得た。このポリマー中のヘキサフルオロプロパンの含緑は 11.2 % (重緑 %、以下同様)、比燃焼粘度は 8.4×10^4 ポイズであつた。

なお、ポリマー中のヘキサフルオロプロパンの含緑は示差熱分析計 (柳葉機器株式会社製) を用い、カプセルに 200 毫の試料を充填し、10 °C/分の割合で昇温して測定された吸熱ビーグを常温より離脱としたはあい、共重合体中のヘキサフルオロプロパンの含緑、0 ~ 12 重緑 % の範囲と測定との関係は添付圖面に示されるところであり、測定より読みとつた。

また、比燃焼粘度は、0.457 kg/cm² の剪断应力下に温度 380 °C で測定したカクテル粘度を意味する。すなわち本明細書において示す比燃焼粘度は、高化式フローテスターを使用して求

特開昭49-102904
いくしかも本明細の方針は水性系の反応であるので溶剤系の反応に比して工業的になるかは有病であるなど多くの利点を有しており、成形用材料その他の用途にさわめて有利に使用される。

つきに実施例をあげて本明細の方針を説明する。実施例中において記載あるのはすべて溶剤である。

実施例 1

水 3000 毫を取容できるジャケット付き搅拌式、混合槽の内部空間を純サク製ガスで充分燃焼したのちこれを排除し、ヘキサフルオロプロパン 1000 毫を圧入し、温度を 25 °C に調節し、搅拌を開始した。ついでテトラフルオロエチレン 110 毫を 9 kg/cm² まで圧入し、これに混合開始剤としてジメチルハイドローバーフルオロベンタノイル 1 バーオキサイド (JP412007202 のトリクロロフルオロエタン溶液 (0.8 g/ml) 2.2 毫を添加して混合を開始させた。混合が進行し圧力が低下することとテトラフルオロエチレンを

めたもので、ポリマーを内径 9.5 mm のシリンドーに装填し、温度 380 °C に 5 分間保つたのち、5 kg のピストン荷重下に内径 2.1 mm、高さ 8 mm のオーリフィスを通して押出せときの排出速度 (g/分) で 55150 を割つてえた値である。

比較例 1

脱イオン水を混合の最初から存在せしめたはか本実施例 1 と同様にして燃焼を行なつた。その結果、重合速度はさわめて遅く、1 時間混合を燃焼したのち、えられたポリマーは 14 毫以下となかつた。本ポリマー中のヘキサフルオロプロパンの含緑は 12.8 %、比燃焼粘度は 1×10^4 ポイズ以下で実験上測定不能であつた。

実施例 2

混合開始剤としてジメチルハイドローバーフルオロベンタノイル 1 バーオキサイドに代えてジ (トリクロロフルオロヘキサンノイル) ハーボキサイドのトリクロロフルオロエタシ溶液 (0.8 g/cm²) 3.5 毫を使用したはか本実施例 1 と同様にして燃焼を行なつた。その結果、340

類のポリマーをえた。該ポリマー中のヘキサフルオロプロパンの含量は 11.6%、比溶媒粘度は 2.6×10^4 ポイズであつた。

比 粘 率 2

脱イオン水を混合の最初に存在せしめた様かは実験例 2 と同様にして実験を行なつた。その結果 190 部のポリマーをえた。該ポリマー中のヘキサフルオロプロパンの含量は 11.4%、比溶媒粘度は 1.5×10^4 ポイズであつた。

実 験 3

脱イオン水を添加するまえに四塩化炭素 50 部を注入し、回転粘度計を $8.4 \text{ kg/cm}^2/0$ に保持し混合時間を持時間とした。ほかは実験例 1 と同様にして実験を行ない、520 部のポリマーをえた。該ポリマー中のヘキサフルオロプロパンの含量は 11.8%、比溶媒粘度は 9×10^4 ポイズであつた。

本実験例によりえたられたポリマーは階級素と繊状粉末との混合物であるが、該ポリマーは押出成形機により直接ペレット化することができ

プロパン含量（成形率）との関係を示すグラフである。

特許出願人 タイカン工業株式会社
代 聞 人 斎藤七郎・日暮泰太

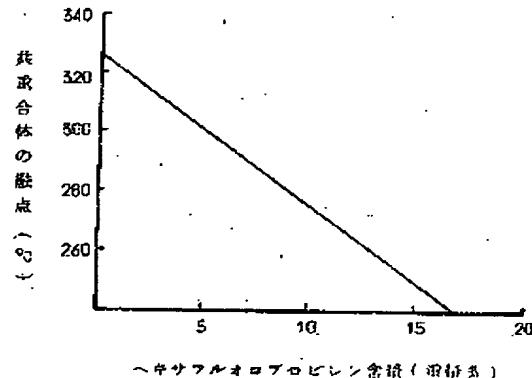
特開昭49-10280(7)
た。その際ポリマーの溶媒粘度の変化はおらず、このペレットから圧縮、伸川、射出成形などの手段によつて種々の成形品をえた。

実 験 4

混合開始剤としてジ(トリクロロバーフルオロヘキサノイル)バーオキサイドのトリクロロフルオロエタン溶液 ($0.5 \text{ g}/\text{cc}$) 3.5 滴を使用した様かは実験例 1 と同様にして温度 25°C で半分を開始させた。30 分間経過したのち溶度を最高で 35%まで上昇させ、回転粘度計を $10.7 \text{ kg}/\text{cm}^2/0$ とした。ついで混合開始後 1 時間を経過したのち、四塩化炭素 30 部を添加し、压力を $102 \text{ kg}/\text{cm}^2$ に最高し、ただちに脱イオン水 1000 部を 30 分間かけて注入し、反応を 4.5 時間継続した。えられたポリマーは 1020 部であり、比溶媒粘度は 3×10^4 ポイズであつた。

4 図の説明

該図はテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン共重合体の溶度とヘキサフルオロ



特許第48-10290(8)

特許補正書(古河)

昭和47年7月24日

7 両親以外の発明者

住所 大阪府尼崎市東口町1800
 姓名 田 正 弘
 住 所 大阪府尼崎市新千里南町1の1
 姓名 田 正 弘
 住 所 大阪府尼崎市新千里南町1の1
 姓名 田 正 弘
 住 所 大阪府尼崎市新千里南町1の1
 姓名 田 正 弘

特許第48-10290(8)

1 事件の表示

昭和47年特許第52335号

2 発明の名前

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブレン

共重合体の製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区梅田8 新阪急ビル

名義 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 上屋義男

4 代理人

住所 大阪市北区堂島町2の26 新千代田ビル
 姓名 (6522) 弁護士 朝日 泰宗太

5 補正の対象

本件補正書に添付した明細書の「発明の詳細な説明」の部

6 補正の内容

- (1) 本件明細書9頁末行の「バー-ベンタノイル」を「バー-フルオロベンタノイル」と補正する。
- (2) 同10頁1行の「バー-ヘキサノイル」を「バー-フルオロヘキサノイル」と補正する。
- (3) 同10頁2行の「バー-ヘアタノイル」を「バー-フルオロヘアタノイル」と補正する。
- (4) 同10頁3~4行の「バー-オクタノイル」を「バー-フルオロオクタノイル」と補正する。
- (5) 同10頁5行の「バー-ノニル」を「バー-フルオロノニル」と補正する。

以上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.